



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000095868 A**(43) Date of publication of application: **04.04.00**

(51) Int. Cl. **C08G 77/38**
C08G 77/26
C09D183/08

(21) Application number: **10267629**(22) Date of filing: **22.09.98**(71) Applicant: **DAINIPPON TORYO CO LTD**

(72) Inventor: **AOKI RYUICHI**
TONOMURA SADAICHI
TOKIDA KAZUYOSHI
SASAKI HIROJI

(54) **PRODUCTION OF AQUEOUS
 ORGANOPOLYSILOXANE SOLUTION**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing an aqueous organopolysiloxane solution having excellent storage stability, and to provide a coating composition capable forming coating films having excellent curability, water resistance and stain resistance.

SOLUTION: This method for producing an aqueous organopolysiloxane solution comprises (I) a process for hydrolyzing and condensing a mixture comprising (a) 100 pts.wt. of an organosilane of the formula: $R_1nSi(OR_2)_4-n$ [R₁ is an organic group; R₂ is an alkyl group; (n) is 1 or 2] and/or its partial hydrolytic condensation product, (b) 3-100 pts.wt. of an amino group-containing

alkoxysilane, and (c) water in an amount of 0.2-0.5 equivalents per equivalent of the hydrolyzable functional groups, (II) a process for adding an acid in an amount for neutralizing 0.25-0.65 equivalent of the amino groups of the hydrolytic condensation product in the partial hydrolytic condensation product solution obtained in the process (I), and water in an amount of ≥ 0.8 equivalent per equivalent of the total hydrolyzable functional groups to the hydrolytic condensation product solution and further subjecting the hydrolytic condensation product to the hydrolytic condensation reaction, and (III) adding a neutralizing agent to the reaction product solution obtained in the process (II).

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-95868
(P2000-95868A)

(43) 公開日 平成12年4月4日 (2000.4.4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 G 77/38		C 0 8 G 77/38	4 J 0 3 5
77/26		77/26	4 J 0 3 8
C 0 9 D 183/08		C 0 9 D 183/08	

審査請求 有 請求項の数 1 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平10-267629	(71) 出願人	000003322 大日本塗料株式会社 大阪府大阪市此花区西九条6丁目1番124号
(22) 出願日	平成10年9月22日 (1998.9.22)	(72) 発明者	青木 隆一 栃木県那須郡西那須野町四区町743-61
		(72) 発明者	外村 貞一 神奈川県大和市草柳1-10-7
		(72) 発明者	常田 和義 栃木県那須郡西那須野町下永田1-981
		(74) 代理人	100059959 弁理士 中村 稔 (外7名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性オルガノポリシロキサン溶液の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 貯蔵安定性に優れた水性オルガノポリシロキサン溶液を製造する方法、及び硬化性や耐水性、耐汚染性に優れた塗膜を形成するコーティング組成物。

【解決手段】 (I) (a) 一般式、 $R^1_n Si (OR^2)_{4-n}$ [式中、 R^1 は、有機基であり、 R^2 は、アルキル基、 n は1又は2] で示されるオルガノシラン及び/又はその部分加水分解縮合物100重量部、(b) アミノ基含有アルコキシシラン 3~100重量部、及び(c) 加水分解性官能基1当量に対し0.2~0.5当量の水、からなる混合物を、加水分解縮合反応させる工程、次いで (II) 工程 (I) で得られた部分加水分解縮合物溶液の加水分解縮合物中のアミノ基の0.25~0.65当量を中和する量の酸と、合計加水分解性官能基の1当量に対し少なくとも0.8当量以上の水とを加え、更に加水分解縮合反応させる工程、次いで、(III) 工程 (II) で得られた反応物溶液に、中和剤を加える工程、からなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (I) (a) 一般式 (1)、 $R^1_n Si(OR^2)_{4-n}$ [式中、 R^1 は、炭素数1～8の有機基であり、 R^2 は、炭素数1～5のアルキル基であり、 n は1又は2である。] で示されるオルガノシラン及び／又はその部分加水分解縮合物100重量部、(b) アミノ基含有アルコキシシラン 3～100重量部、及び(c) 前記(a)成分及び(b)成分中の合計加水分解性官能基1当量に対し0.2～0.5当量の水、からなる混合物を、加水分解縮合反応させる工程、次いで

(II) 工程(I)で得られた部分加水分解縮合物溶液の加水分解縮合物中のアミノ基の0.25～0.65当量を中和する量の酸と、合計加水分解性官能基の1当量に対し少なくとも0.8当量以上の水とを加え、更に加水分解縮合反応させる工程、次いで、

(III) 工程(II)で得られた反応物溶液に、中和剤を加える工程、からなることを特徴とする、pH5.5以下の水性オルガノポリシロキサン溶液の製造方法。

【請求項2】 請求項1で得られた水性オルガノポリシロキサンを結合剤として含有することを特徴とするコーティング組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、貯蔵安定性に優れた水性オルガノポリシロキサン溶液を製造する方法、及び該水性オルガノポリシロキサンを結合剤として含有する、硬化性や耐水性、耐汚染性に優れた塗膜を形成するコーティング組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、揮発性有機化合物(VOC)や、毒性等の低減に関する環境規制が厳しくなり、また、省資源の観点から、塗料業界では溶媒として、有機溶剤を使用した塗料から水を使用した塗料への転換がなされつつある。水を溶媒とした水性塗料として、結合剤が合成樹脂であるものは、広く実用化されてきているが、オルガノポリシロキサンを結合剤とする無機系塗料は、貯蔵中ゲル化し易く、貯蔵安定性が悪く、また硬化性が悪いため、十分実用化されるに到っていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような従来技術の課題を背景になされたもので、貯蔵安定性に優れた水性オルガノポリシロキサン溶液を製造する方法、及び該水性オルガノポリシロキサンを結合剤とする、硬化性や耐水性、耐汚染性に優れた塗膜を形成するコーティング組成物を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 即ち、本発明は、以下の発明に関するものである。

1. (I) (a) 一般式 (1)、 $R^1_n Si(OR^2)_{4-n}$ [式中、 R^1 は、炭素数1～8の有機基であり、 R^2 は、炭素数1～5のアルキル基であり、 n は1又は2である。] で示されるオルガノシラン及び／又はその部分加水分解縮合物100重量部、(b) アミノ基含有アルコキシシラン 3～100重量部、及び(c) 前記(a)成分及び(b)成分中の合計加水分解性官能基1当量に対し0.2～0.5当量の水、からなる混合物を、加水分解縮合反応させる工程、次いで

2 は、炭素数1～5のアルキル基であり、 n は1又は2である。] で示されるオルガノシラン及び／又はその部分加水分解縮合物100重量部、(b) アミノ基含有アルコキシシラン 3～100重量部、及び(c) 前記(a)成分及び(b)成分中の合計加水分解性官能基1当量に対し0.2～0.5当量の水、からなる混合物を、加水分解縮合反応させる工程、次いで

(II) 工程(I)で得られた部分加水分解縮合物溶液の加水分解縮合物中のアミノ基の0.25～0.65当量を中和する量の酸と、合計加水分解性官能基の1当量に対し少なくとも0.8当量以上の水とを加え、更に、加水分解縮合反応させる工程、次いで

(III) 工程(II)で得られた反応物溶液に、中和剤及び必要に応じて希釈用水を加える工程、からなることを特徴とする、pH5.5以下の水性オルガノポリシロキサン溶液の製造方法。

2. 上記1で得られた水性オルガノポリシロキサンを結合剤として含有するコーティング組成物。

【0005】

【発明の実施の形態】 以下、本発明について、詳細に説明する。本発明の水性オルガノポリシロキサン溶液を製造するために使用する各成分について説明する。

(a) 成分

(a) 成分は、式 (1)、 $R^1_n Si(OR^2)_{4-n}$ [式中、 R^1 は、炭素数1～8の有機基であり、 R^2 は、炭素数1～5のアルキル基であり、 n は1又は2である。] で示されるオルガノシラン及び／又はその部分加水分解縮合物である。上記式において、 R^1 としての有機基としては、例えば、アルキル基や、シクロアルキル基、アリール基、ビニル基等が挙げられる。

【0006】 ここで、アルキル基としては、直鎖でも分岐したものでもよい。アルキル基としては、例えば、メチル基や、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等のアルキル基が好適に挙げられる。好ましいアルキル基は、炭素数が、例えば、1～4個のものである。シクロアルキル基としては、例えば、シクロヘキシル基や、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基等が好適に挙げられる。更に、アリール基としては、例えば、フェニル基や、ナフチル基等が好適に挙げられる。上記各官能には、任意に置換基を有してもよい。このような置換基としては、例えば、ハロゲン原子(例えば、塩素原子や、臭素原子、フッ素原子等)や、(メタ)アクリロイル基、メルカプト基、脂環式基等が好適に挙げられる。

【0007】 R^2 としてのアルキル基としては、直鎖でも分岐したものでもよい。アルキル基としては、例えば、メチル基や、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、

t-ブチル基、ペンチル基等のアルキル基が好適に挙げられる。好ましいアルキル基は、炭素数が、例えば、1～2個のものである。上記式(1)で示されるオルガノシランの具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジメトキシメチルフェニルシラン、ジメチルジプロポキシシランなどが挙げられるが、好ましくは、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシランである。

【0008】これらオルガノシランは、1種単独で使用することも、2種以上混合して使用することもできる。

(a)成分は、以上説明したオルガノシランの部分加水分解縮合物であってもよい。該縮合物のポリスチレン換算重量平均分子量は、例えば、300～5000、好ましくは、500～3000が適当であり、このような分子量の縮合物を使用することにより、貯蔵安定性を悪化させることなく、密着性のよい塗膜が得られる。また、オルガノシランの部分加水分解縮合物は、ケイ素原子に結合した-OH基や、-OR²基を1個以上、好ましくは3～30個有するものが適当である。このような縮合物の具体例としては、市販品として、東レ・ダウコーニング社製のSH6018や、SR2402、DC3037、DC3074；信越化学工業社製のKR-211や、KR-212、KR-213、KR-214、KR-216、KR-218；東芝シリコン社製のTSR-145や、TSR-160、TSR-165、YR-3187等が挙げられる。

【0009】本発明において(a)成分は、前述の式

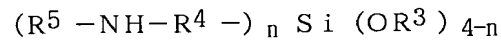
(1)のn値が1のオルガノシラン及び／又はその部分加水分解縮合物(a-1)と、n値が2のオルガノシラン及び／又はその部分加水分解縮合物(a-2)との重量比が(0:100～70:30)、好ましくは、

(5:95～60:40)の混合物が、結合剤を製造する際安定に重合し、また耐クラック性のよい塗膜が得ら

れるので望ましい。

(b)成分

(b)成分は、分子内にアミノ基を有し、加水分解縮合反応可能なアルコキシシランであり、好ましくは、次式(2)で示されるアルコキシシランを好適に使用することができる。



〔式中、R³は、炭素数1～5のアルキル基であり、R⁴は、炭素数1～5のアルキレン基であり、R⁵は、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基、炭素数6～8のアリール基、又は置換若しくは未置換のアミノ基であり、nは、上記の定義と同様である。〕

R³は、直鎖でも分岐したものでもよい。R³としてのアルキル基としては、例えば、メチル基や、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基等のアルキル基が好適に挙げられる。好ましいアルキル基は、炭素数が、例えば、1～2個のものである。

【0010】R⁴としてのアルキレン基としては、直鎖でも分岐したものでもよい。このようなアルキレン基としては、例えば、メチレン基や、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。R⁵としての炭素数1～5のアルキル基の範囲は、上記R³の場合と同様である。また、R⁵としてのシクロアルキル基としては、例えば、シクロヘキシル基や、シクロヘプチル基等が挙げられる。また、R⁵としてのアリール基としては、例えば、フェニル基や、ナフチル基等が挙げられる。更に、R⁵としてのアミノ基としては、アミノ基の一方の水素原子又は両方の水素原子が、例えば、上記炭素数1～5のアルキル基で置換されたものが好適なものとして挙げられる。このような式で示されるアミノ基含有アルコキシシランとしては、例えば、γ-アミノプロピルトリメトキシシランやγ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-シクロヘキシル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-シクロヘキシル-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アニリノプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【0011】本発明の水性オルガノポリシロキサン溶液の製造方法について説明する。まず、(I)工程では、前述の(a)成分と、(b)成分とを水の存在下で加水分解及び縮合反応させる。(a)成分と(b)成分との混合割合は、前者100重量部に対し、後者は、3～100重量部、好ましくは5～50重量部が適当である。

なお、後者が前記範囲より少ないと得られるオルガノポリシロキサンが安定に水に溶解もしくは分散しないため、貯蔵安定性が悪くなり、逆に多過ぎると得られる塗膜の耐水性等が悪くなるので、好ましくない。水の量は、(a)成分と(b)成分との混合物中の合計加水分解性官能基1当量に対し、0.2~0.5当量、好ましくは0.25~0.4当量となる量が適当である。なお、水の量が前記範囲より少ないと、水分散性が悪くなり、逆に多過ぎると、ゲル化等の重合安定性が悪くなるので好ましくない。

【0012】加水分解縮合反応は、通常、40~80℃、好ましくは45~65℃で、2~5時間反応させる方法が好適であるが、この方法に限定されるものではない。(I)工程で、ポリスチレン換算重量平均分子量約2500~20000の加水分解縮合物が得られる。なお、この反応系では、加水分解して発生したアルコールにより溶液状態となる。(I)工程では、後述する酸の不存在下で反応させるため、未反応のオルガノシランが残存しやすく、そのため貯蔵安定性や硬化性が悪くなるので、本発明においては、更に(II)工程で、酸と水の存在下で、加水分解縮合反応させる。なお、(I)工程で酸の存在下で反応させると、塗膜の硬化性が悪くなるため好ましくない。

【0013】(II)工程では、工程(I)で得られた部分加水分解縮合物溶液の該加水分解縮合物中のアミノ基の0.25~0.65当量、好ましくは0.35~0.60当量を中和する量の酸化合物と、合計加水分解性官能基の1当量に対し少なくとも0.8当量以上、好ましくは、1.0当量以上の水とを加え、加水分解及び縮合反応させる。前記酸は、反応触媒機能を有するとともに、溶液中で安定に分散もしくは溶解した状態で反応させるために配合する。酸としては、例えば、硝酸や塩酸などの無機酸；酢酸や、ギ酸、プロピオン酸などの有機酸等を挙げることができる。なお、酸の量が前記範囲より少ないと未反応のオルガノシランが相変らず残存しやすくなり、貯蔵安定性や硬化性が悪くなり、逆に多過ぎるとゲル化等の重合安定性が悪くなるので好ましくない。また、水の量が前記範囲より少ないと、特に未反応のオルガノシランの加水分解縮合反応が不十分となる。水の量の上限は、最終的に得られる水性オルガノポリシロキサン溶液の固形分が、15~60重量%、好ましくは20~40重量%となる量である。

【0014】加水分解縮合反応は、40~80℃、好ましくは45~65℃で、2~5時間反応させる方法が好適であるが、この方法に限定されるものではない。(I)工程で、ポリスチレン換算重量平均分子量約5000~50000の加水分解縮合物が得られ、オルガノシランの未反応残存が解消される。(III)工程では、工程(II)で得られた反応物溶液が安定にコーティング剤として使用出来るように中和剤及び必要に応じて希釈用水

を加える。中和剤としては、前述の酸が使用出来、その量は、溶液のpHが5.5以下、好ましくは2.5~4.5になる程度が貯蔵安定性がよいので好ましい。希釈用水は、

(II)工程において加える水の量が、最終的に得られる溶液の固形分が15~60重量%、好ましくは20~40重量%になる量に満たない場合、その固形分となる量ほど補充する。

【0015】なお、このようにして得られた水性オルガノポリシロキサン溶液は、前述の加水分解縮合反応によりアルコール分が生成し、これが溶液中に残る。そのため必要に応じてアルコール分を減圧下で除去してもよい。次に、本発明のコーティング組成物について説明する。本発明のコーティング組成物は、前述の水性オルガノポリシロキサンを結合剤として含有し、更に、必要に応じて、組成物の固形分を、好ましくは10~50重量%程度に調整するため、またコーティング組成物の貯蔵安定性や塗装作業性をよくするための水や、有機溶媒及び充填剤、染料、更には、硬化剤、硬化促進剤、増粘剤、顔料分散剤等の各種添加剤などを配合したものから構成される。前記有機溶媒としては、例えば、メタノールや、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルなどのアルコールエーテル類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類等の親水性有機溶媒や、それとトルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル等の疎水性の各種塗料用有機溶媒との混合有機溶媒が使用可能である。

【0016】前記充填剤としては、タルクや、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、ベントナイト、酸化チタン、カーボンブラック、ベンガラ、リトポン等の各種塗料用体質顔料や着色顔料が使用可能である。前記硬化剤及び硬化促進剤は、硬化性を速めるため配合するのが望ましい。硬化剤としては、例えば、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランや、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシランなどのエポキシ化合物等が代表的なものとして挙げられる。これら硬化剤は、そのエポキシ基と、オルガノポリシロキサンのアミノ基との当量比が(1:0.3~1.5)、好ましくは(1:0.5~1.0)になる量が適当である。

【0017】前記硬化促進剤としては、例えば、オクチル酸スズや、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジマレート、トリブチルスズラウレートなどの有機スズ化合物や、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ピペリジン、フェニレンジアミン、トリエチルアミンなどのアミン化合物等が代表的なものとして挙げられる。これら硬化促進剤は、コーティング組成物を比較的低い温度でより速く硬化させるために添加するのが望ましく、その量は、例えば、結合剤100重量部に対し、0.

01～15重量部が適当である。本発明のコーティング組成物は、被塗物表面に刷毛や、スプレー、ロール、ディッピングなどの塗装手段により塗装し、常温もしくは30℃以下の温度で焼付けることにより硬化塗膜を形成することが可能である。

【0018】なお、被塗物としては、無機窯業基材や、ステンレス、アルミニウム等の各種金属基材、ガラス基材、プラスチック基材、紙基材などの各種被塗物に適用可能である。

【0019】

【実施例】以下、本発明について、実施例により更に詳細に説明する。なお、実施例中「部」、「%」は、特に断らない限り重量基準で示す。

実施例1

還流冷却器、攪拌機を備えた反応器に、(a)フェニルトリメトキシシランとジメチルジメトキシシランの部分加水分解共縮合物(東レ・ダウコーニング(株)製のDC3074;固形分100%)30部、メチルトリエトキシシラン4部及び、ジメチルジエトキシシラン16部と、(b)N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン4部とを加え混合した後、攪拌しながらイオン交換水2.6部(合計加水分解性官能基1当量に対し0.3当量に相当)を加え、60℃で3時間加水分解縮合反応させた。

【0020】得られた溶液100重量部に対し、イオン交換水50部と5N-塩酸3.5部(アミノ基0.6当量中和する量に相当)を加え、pH8.0の条件下で60℃で3時間反応させた。次いで、冷却後、イオン交換水40部と5N-塩酸を溶液のpHが4.3となるように加え、固形分25.2%の水性オルガノシロキサン溶液Aを調製した。

実施例2

還流冷却器、攪拌機を備えた反応器に、(a)東レ・ダウコーニング(株)製のDC3074 30部及びジメチルジエトキシシラン20部と、(b)N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン4部とを加え混合した後、攪拌しながらイオン交換水2.6部(合計加水分解性官能基1当量に対し0.3当量に相当)を加え、60℃で3時間反応させた。

【0021】得られた溶液100部に対し、イオン交換水50部と5N-塩酸3.5部(アミノ基0.6当量中和する量に相当)を加え、pH8.0の条件下で、60℃で3時間反応させた。次いで、冷却後、イオン交換水40部と5N-塩酸をpHが4.3となるように加え、固形分24.2%の水性オルガノシロキサン溶液Bを調製した。

実施例3

還流冷却器、攪拌機を備えた反応器、(a)東レ・ダウコーニング(株)製のDC3074 30部、メチルトリエトキシシラン6部及びジメチルジエトキシシラン13部と、(b)N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロ

ロピルメチルジエトキシシラン3部とを加え混合した後、攪拌しながらイオン交換水2.6部(合計加水分解性官能基1当量に対し、0.31当量に相当)を加え、pH9.5の条件下で60℃で3時間反応させた。得られた溶液100部に対し、イオン交換水50部と酢酸1.8部(アミノ基0.52当量中和する量に相当)を加え、pH8.0の条件下で60℃で3時間反応させた。次いで、冷却後、イオン交換水90部と酢酸を溶液のpHが4.0となるように加え、固形分25%の水性オルガノシロキサン溶液Cを調製した。

【0022】比較例1

還流冷却器、攪拌機を備えた反応器に、(a)(東レ・ダウコーニング(株)製のDC3074;固形分100%)30部、メチルトリエトキシシラン4部及び、ジメチルジエトキシシラン16部と、(b)N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン4部とを加え混合した後、攪拌しながらイオン交換水2.6部(合計加水分解性官能基1当量に対し0.3当量に相当)を加え、60℃で3時間加水分解縮合反応させた。得られた溶液100重量部に対し、イオン交換水10部を加え、60℃で3時間反応させた。次いで、冷却後、イオン交換水80部と5N-塩酸を溶液のpHが4.3となるように加え、固形分25.2%の水性オルガノシロキサン溶液Dを調製した。

【0023】比較例2

還流冷却器、攪拌機を備えた反応器に、(a)(東レ・ダウコーニング(株)製のDC3074;固形分100%)30部、メチルトリエトキシシラン4部及び、ジメチルジエトキシシラン16部と、(b)N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン1部とを加え、混合した後、攪拌しながらイオン交換水13部(合計加水分解性官能基1当量に対し1.5当量に相当)を加え、60℃で3時間加水分解縮合反応させた。

【0024】得られた溶液100重量部に対し、イオン交換水80部を加え、60℃で3時間反応させると2時間後にゲル化し、コーティング組成物として不適であった。実施例1～3及び比較例1で得られた各水性オルガノシロキサン溶液の貯蔵安定性を調べるために、各溶液を50℃の条件下で静置し、1ヶ月後の溶液の初期と比較した粘度変化を測定し、その結果を表1に示した。

○:粘度変化 1. 2倍未満

△:粘度変化 1. 2～2.0未満

×:粘度変化 2. 0倍以上

また、実施例1～3及び比較例1で得られた水性オルガノシロキサン溶液100部に、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(硬化剤)10部とジブチルスズジラウレート(硬化促進剤)5部を加え、コーティング組成物を製造した。

【0025】各コーティング組成物につき、得られる塗膜の外観、硬度、耐熱水性、耐汚染性、耐アルカリ性、

10

20

30

40

50

耐溶剤性について、各種試験をし、その結果を表1に示した。試験方法は、次の方法に従って行った。

＜塗膜性能試験＞素材として、石膏スラグパーライト板（厚さ12mm）を用い、その表面にポリイソシアネートプレポリマー溶液シーラー「Vセラン#100シーラー」（大日本塗料株式会社製商品名）（酢酸ブチル：キシレン＝1：1の溶液で100%希釈）を塗着量が90～100g/m²（wet重量）となるように吹付塗装した。これを100℃で5分間乾燥した。

【0026】次いで、ベース塗料として、アクリルシリコーン樹脂系塗料「Vセラン#500エナメル」（大日本塗料株式会社製商品名）（酢酸ブチル：キシレン＝1：1の溶液で40%希釈）を塗着量が80～90g/m²（wet重量）となるように吹付塗装した。これを120℃で15分間乾燥した。次いで、前述の各コーティング組成物を塗着量が（130±10）g/m²（wet重量）となるように吹付塗装した。これを120℃で15分間乾燥した後、室温で3日間乾燥した。

外観：目視判定した。

硬度：JISK5400により測定した鉛筆硬度

耐熱水性：テストピースを60℃の水道水中に7日間浸漬して塗膜外観の異常を目視で判定した。

○・・・変化なし

*

表1

	実施例			比較例
	1	2	3	1
水性オルガノポリシロキサン溶液の種類	A	B	C	D
貯蔵安定性	○	○	○	×
外観	良好	良好	良好	やや濁り有り
硬度	2H	2H	2H	H
耐熱水性	○	○	○	×
耐汚染性	◎	◎	◎	○
耐アルカリ性	○	○	◎	△
耐溶剤性	○	○	○	△

表1より明らかな通り、本発明のコーティング組成物をトップコート塗料に使用した実施例1～3では、いずれも貯蔵安定性に優れ、また優れた塗膜性能を有していた。

【0028】一方、酸のない状態で加水分解縮合反応させて得られたコーティング組成物である比較例1は、貯蔵安定性や得られた塗膜の耐熱水性、耐溶剤性等が不良であった。これら塗膜状態の不良は、塗膜の硬化性が不

*△・・・光沢低下、白化等の軽微な変化あり

×・・・光沢低下、白化等の変化大

耐汚染性：赤、黒マジックインキを塗布してから24時間後に、n-ブタノールでぬらした布でふきとり、除染性を目視判定した。

◎・・・完全除去

○・・・極く軽微な汚染

△・・・汚染

×・・・汚染著しい

10 耐アルカリ性：飽和消石灰水溶液に1週間浸漬後の塗膜状態を目視判定した。

◎・・・変化なし

○・・・光沢若干低下

△・・・光沢低下、軽微な白化

×・・・光沢低下、著しい白化

耐溶剤性：キシレンでぬらした布とn-ブタノールでぬらした布とでラビングテスト

○・・・両溶剤とも50回ラビングテスト合格

△・・・一方の溶剤で50回ラビングテストで白化

20 ×・・・両溶剤とも50回ラビングテストで白化

【0027】

【表1】

十分のためである。

【0029】

【発明の効果】本発明の方法により製造した水性オルガノポリシロキサン溶液は、貯蔵安定性に優れ、また該水性オルガノポリシロキサンを結合剤とするコーティング組成物は、硬化性や耐水性、耐汚染性等に優れた塗膜を形成する。

【手続補正書】

【提出日】平成11年11月15日(1999.11.15)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】 水性オルガノポリシロキサン溶液の製造方法

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (I) (a) 一般式(1)、 $R^1_nSi(O^*$

$*R^2)_4-n$ 〔式中、 R^1 は、炭素数1～8の有機基であり、 R^2 は、炭素数1～5のアルキル基であり、 n は1又は2である。〕で示されるオルガノシラン及び／又はその部分加水分解縮合物100重量部、(b) アミノ基含有アルコキシシラン 3～100重量部、及び
(c) 前記(a)成分及び(b)成分中の合計加水分解性官能基1当量に対し0.2～0.5当量の水、からなる混合物を、加水分解縮合反応させる工程、次いで
(II)工程(I)で得られた部分加水分解縮合物溶液の加水分解縮合物中のアミノ基の0.25～0.65当量を中和する量の酸と、合計加水分解性官能基の1当量に対し少なくとも0.8当量以上の水を加え、更に加水分解縮合反応させる工程、次いで、
(III)工程(II)で得られた反応物溶液に、中和剤を加える工程、からなることを特徴とする、 $pH5.5$ 以下の水性オルガノポリシロキサン溶液の製造方法。

フロントページの続き

(72)発明者 佐々木 博治
栃木県那須郡西那須野町下永田7-1414-46

Fターム(参考) 4J035 BA01 BA11 CA19N CA19I
EA01 EB02 EB08 LA05 LB01
4J038 DL051 HA156 JC32 JC35
KA03 KA04 MA08 NA04 NA05
NA11 NA26 PC02 PC03 PC08
PC10